

Hydrosoluble copolymers and their use as building material auxiliaries

Patent number: EP0214454

Publication date: 1987-03-18

Inventor: LANGE WERNER DR; HOHL FRANK; SZABLIKOWSKI
KLAUS DR

Applicant: WOLFF WALSRODE AG (DE)

Classification:

- **international:** C08F220/56; C08F226/02; C08F220/06; C04B24/26

- **european:** C04B24/16; C04B24/26V; C04B28/02; C08F220/06;
C08F220/56; C08F226/02

Application number: EP19860110675 19860801

Priority number(s): DE19853529095 19850814

Also published as:

US4727116 (A1)

EP0214454 (A3)

DE3529095 (A1)

EP0214454 (B1)

Cited documents:

EP0044508

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP0214454

Abstract of corresponding document: **US4727116**

The present invention relates to new water-soluble copolymers based on acrylic acid derivatives and their use as building material auxiliaries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 214 454
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86110675.5

(61) Int. Cl.: C 08 F 220/56
C 08 F 226/02, C 08 F 220/06
C 04 B 24/26

(22) Anmeldetag: 01.08.86

(30) Priorität: 14.08.85 DE 3529095

(71) Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft
Postfach
D-3030 Walsrode 1(DE)

(40) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

(72) Erfinder: Lange, Werner, Dr.
Im Heidfeld 18
D-2722 Visselhövede(DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR IT NL

(72) Erfinder: Höhl, Frank
Brochdorf 52
D-3044 Neuenkirchen(DE)

(72) Erfinder: Szablikowski, Klaus, Dr.
Claudiusstrasse 5
D-3030 Walsrode 1(DE)

(74) Vertreter: Zobel, Manfred, Dr. et al.,
c/o BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung
Bayerwerk
D-5090 Leverkusen(DE)

(64) Wasserlösliche Copolymerivate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

(67) Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche
Copolymerivate auf Basis von Acrylsäurederivaten und deren
Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

EP 0 214 454 A2

0214454

Wolff Walsrode AG

5

3030 Walsrode-Bomlitz
Str/Ke-c

10 Wasserlösliche Copolymerisate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel

15 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche Copolymerisate auf Basis von Acrylsäurederivaten und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

20 Das Verlegen von Nutzfußboden, z.B. Holzparkett, Fliesen oder Kunststoff-Fußbodenbelägen, kann nur auf horizontalen und absolut ebenen Fußboden-Oberflächen erfolgen. Bei der Erstellung von Gebäuden werden im Rohbau jedoch nur unebene Betonoberflächen erhalten, so daß aus diesem Grund üblicherweise auf diese unebenen Betondecken zunächst ein Estrich aufgebracht werden muß.

25 Während früher zur Herstellung der erforderlichen horizontalen und ebenen Oberflächen Estriche aus Gußasphalt, Zement oder Magnesit verwendet wurden, deren Aufbringen, Nivellieren und Glätten einen beträchtlichen Arbeitsaufwand mit sich brachte, sind seit einiger Zeit auch Mörtelmischungen bekannt, die nach Zugabe von Wasser eine fließ- und pumpfähige Konsistenz aufweisen und sich unter dem Einfluß der Schwerkraft wie eine Flüssigkeit auf den unebenen Fußboden selbst nivellieren und glätten.

0214454

So ist aus der DE-OS 1 943 634 eine Mörtelmasse bekannt,
5 die aus Anhydrit, gegebenenfalls Sand, einem Anreger,
einem mit Sulfit oder Sulfonsäure modifiziertem Harz auf
der Basis eines Amino-S-triazins mit mindestens 2 NH₂-
Gruppen als Festigkeitserhöhendem Zusatz, einem Netzmittel
10 und gegebenenfalls einem Entschäumer besteht. Es handelt
sich hierbei um Melaminformaldehydkondensationsprodukte,
die als Betonverflüssiger zugesetzt werden. Durch die
Betonverflüssigung soll eine möglichst leicht pumpfähige
Betonmischung erhalten werden, die extrem gut verfließt
und möglichst schnell aushärtet.

15 Nachteilig bei diesen Produkten auf Melaminformaldehyd-
basis ist, daß ihre Verflüssigung nur ≈ 15 min anhält.

Hierzu kommt noch, daß die Anforderungen an ein Verfließ-
20 mittel in einem selbstnivellierenden Fließestrich grund-
sätzlich anders sind als diejenigen an einen Betonverflüs-
siger. So ist bei einem Verfließmittel für selbstnivellie-
renden Fließestrich ein völlig homogenes Verfließen der
Estrichmasse erforderlich. Insbesondere darf beim Ver-
25 fließen kein Sedimentieren der schwereren Bestandteile
auftreten. Das Verfließhilfsmittel für Betonestrich muß
somit eine gewisse Tragfähigkeit für die Baustoffmischung
aufweisen. Da es auf der Baustelle beim Aufbringen des
Fließestrichs durchaus zu Verzögerungen kommen kann, ist
30 es notwendig, daß das Fließestrichhilfsmittel auch noch
1 Stunde nach dem Zusatz zur Baustoffmischung seine volle
Wirksamkeit behält.

35

WW 5246

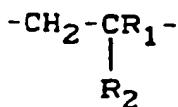
Bei Hilfsmitteln auf Basis von Melaminformaldehydkondensationsprodukten tritt jedoch beim Verfließen eine Sedimentation der schwereren Bestandteile auf. Außerdem ist es nicht möglich, die Fließestrichmischung nach 1 Stunde durch Rühren wieder in einen einwandfrei fließfähigen Zustand zu bringen, so daß ein homogenes Verfließen erreicht wird. Man hat auch versucht, durch Zusatzmittel die Tragfähigkeit zu verbessern. Dies gelingt jedoch nur unvollkommen.

Überraschenderweise gelingt es nun, mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten Verfließhilfsmittel für Baustoffmischungen bereitzustellen, die bereits in niedrigen Mengen zugesetzt, das gewünschte homogene Verfließen von Baustoffmischungen zu Estrichen mit absolut ebener Oberfläche bewirken. Es ist hierbei nicht notwendig, irgendwelche Hilfs- und Zusatzstoffe zuzusetzen, um das homogene Fließen zu erreichen. Besonders vorteilhaft bei diesen erfindungsgemäßen Polymerisaten ist, daß ihre volle Wirksamkeit auch noch 1 Stunde nach Zugabe zur Baustoffmischung erhalten ist.

25

Gegenstand der Erfindung sind daher wasserlösliche Copolymerivate, die zu

30 1) 5 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% aus Resten der Formel I

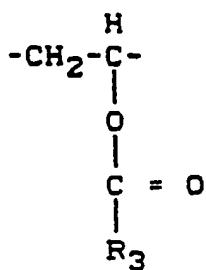


35

0214454

- 2) 0 bis 20 mol-%, vorzugsweise 0 bis 15 mol-% Resten
5 der Formel II

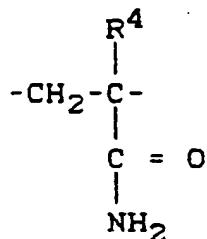
10



15

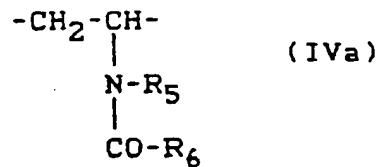
- 3) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 20 bis 50 mol-% Resten
der Formel III

20



25

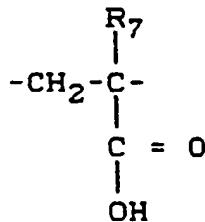
- 4) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 10 bis 40 mol-% Resten
der Formel IVa oder IVb



30

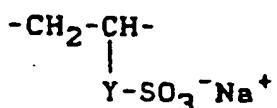
- 5) 2 bis 50 mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 mol-% Resten
der Formel V

35



WW 5246

- 6) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 mol-% Resten
5 der Formel VI



10 bestehen, wobei die Summe aus 1) bis 6) immer 100 mol-% ergeben muß und deren Verwendung als Baustoff-Hilfsmittel, insbesondere als Verfließhilfsmittel, in selbstnivellierenden Estrichmischungen und Fußbodenaufliechsmassen.

15 In den Resten I bis VI der statistisch aufgebauten Polymerisaten bedeuten:

R₁ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

20 R₂ eine Alkoxy carbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Ethyloxy-, Isobutyl-oxy- oder tert.-Butyloxycarbonylgruppe, eine Alkanoyl-oxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine β -Hydroxy-alkoxycarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen,

25 R₃ eine Methyl- oder eine Ethylgruppe,

R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

30 R₅ und R₆ gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine Methyl-, Ethylgruppe oder können gemeinsam einen Trimethylen- oder Pentamethylenring bilden,

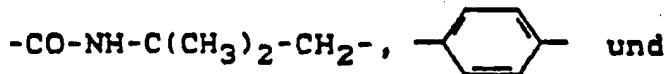
R₇ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

35

und

5

Y eine kovalente Bindung oder eine Gruppe der Formel



10 X ein Imidazol- oder Carbazolrest.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Polymerisate noch mit niederen, aliphatischen Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit umgesetzt werden,

15 wobei 0,1 bis 1 Mol, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Mol/pro Mol der Reste der Formel III an Aldehyd zugesetzt werden. Das Natriumhydrogensulfit wird vorzugsweise äquimolar zum Aldehyd eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt sind Copolymerisate, die sich von Ethylacrylat, Vinylacetat, Acrylamid, 1-Vinylpyrrolidon-2, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ableiten, sowie Umsetzungsprodukte dieser Copolymerisate mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit.

25

Diese ausgezeichnete Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Copolymerisate als Verfließhilfsmittel in Baustoffmischungen war völlig überraschend, da ähnlich aufgebaute Copolymerisate aus z.B. Acrylamid, AMPS und Vinylpyrrolidon

30 völlig ungeeignet sind.

35

0214454

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in an sich
bekannter Weise z.B. durch eine radikalische Polymeri-
sation in wäßriger Lösung hergestellt werden.

Dabei wird die Polymerisation wie üblich in einer Schutz-
gasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, durchge-
führt. Die Polymerisationstemperatur soll zwischen 20 und
100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, liegen.

Die Polymerisation kann durch die üblichen Polymerisa-
tionsinitiatoren gestartet werden, z.B. K₂S₂O₈, H₂O₂,
(NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂/Isoascorbinsäuregemisch. Pro 100 g
Monomere werden in der Regel 1 bis 10 g Polymerisations-
initiator eingesetzt.

Zur Durchführung der Polymerisation werden die Monomeren
vorzugsweise mit einer Konzentration im Bereich von 20 bis
40 Gew.-% an Gesamtmonomeren in Wasser gelöst. Zur besse-
ren Verteilung der nicht wasserlöslichen Monomeren kann
ein Tensid zugesetzt werden. Da es das Ziel ist, möglichst
kurzkettige Polymerisate zu erhalten, werden relativ große
Mengen eines Kettenlängenreglers eingesetzt. Hierzu können
Hydrochinon, Isopropanol oder weitere geeignete Kettenlän-
genregler verwendet werden. Nach einer Stickstoffspülung
wird die Reaktion gestartet. Die Copolymerisate können
auch vorteilhaft mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit
umgesetzt werden, um den Anteil an Sulfonsäuregruppen im
Fertigprodukt zu erhöhen.

Aus der wäßrigen Lösung kann das erfindungsgemäße Copoly-
merisat durch Abdestillieren des Wassers oder Ausfällen
durch Mischen der Lösung mit einem wassermischbaren orga-

nischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Aceton oder
5 dergleichen isoliert werden. Vorzugsweise wird jedoch die
wässrige Lösung des Reaktionsprodukts direkt, evtl. nach
Einstellen einer gewünschten Konzentration, als Verfließ-
hilfsmittel für Estrichmischungen eingesetzt.

10 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind hervorragend ge-
eignet als Hilfsmittel für Baustoffmischungen. Sie bewir-
ken ein homogenes, gleichmäßiges Verfließen von Estrich-
mischungen zu einer völlig ebenen, glatten Oberfläche.
Besonders vorteilhaft ist, daß diese erfindungsgemäßen
15 Copolymerisate ihre Wirksamkeit auch noch nach 1 Stunde
nach Zugabe des Polymerisats zur Baustoffmischung voll
beibehalten. Es steht somit ein hervorragendes Verfließ-
mittel für den Einsatz in Estrichmischungen und Fußboden-
ausgleichsmassen zur Verfügung.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Baustoff-
mischungen, insbesondere Estrichmischungen, auf Basis
Zement, Sand und Flugasche, die dadurch gekennzeichnet
sind, daß sie als Verfließhilfsmittel die erfindungsge-
25 mäßen Copolymerisate enthalten.

Üblicherweise werden zur Formulierung von Fließestrich-
mischungen des Verfließhilfsmittels, wie z.B. das bekannte
Hilfsmittel auf Melaminformaldehydkondensationsprodukt-
30 basis in Mengen von 0,4 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf den
eingesetzten Feststoff, eingesetzt. Mit den erfindungsge-
mäßen Copolymerisaten ist es jedoch möglich, schon bei

0214454

einer Einsatzmenge von nur 50 % der bisher üblichen Mengen
5 ein hervorragendes Verfließen von Estrichmischungen zu
erreichen. Das erfindungsgemäße Verfließhilfsmittel zeigt
daher schon seine volle Wirksamkeit in Mengen von 0,05 bis
1 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf
Feststoffe. Die Estrichmischungen sind vorzugsweise auf
10 Basis von Zement, Sand und Flugasche.

15

20

25

30

35

WW 5246

0214454

Beispiel 1

5

In einem 1 l-Polymerisationskolben mit Rührer, Rückfluß-
kühler und Gaseinleitrohr für Inertgas werden 329 g ent-
ionisiertes Wasser vorgelegt. Danach werden 22,58 g Ethyl-
acrylat zugegeben. Diese Menge entspricht 0,2256 mol
10 Ethylacrylat.

10

Anschließend werden

9,06 g Vinylacetat = 0,1053 mol und
15 128,3 g 30 %ige wässrige Acrylamidlösung = 0,5414 mol und
40,07 g 1-Vinylpyrrolidon-2 = 0,3610 mol und
8,67 g Acrylsäure = 0,1203 mol und
62,26 g 50 %ige Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropan-
natriumsulfonat (AMPS) zugegeben.
20

20

Diese Monomereinsatzmengen entsprechen einer Zusammenset-
zung von

25

15 mol-% Ethylacrylat,
7 mol-% Vinylacetat,
36 mol-% Acrylamid,
24 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2,
8 mol-% Acrylsäure und
10 mol-% AMPS.

30

Als Kettenlängenregler wird Hydrochinon in einer Menge
von 6 g in Form einer 1 %iger Lösung \approx 0,04 %, bezogen auf
die Gesamtmonomereinwaage, eingesetzt. Um eine bessere
Verteilung der nicht wasserlöslichen Monomeren zu er-

35

WW 5246

0214454

reichen, wird eine Lösung des anionischen Tensids Alkyl-
5 diglykolethersulfat-natriumsalz auf Basis nativer Fett-
alkohole R-O-(CH₂-CH₂-O)₂-SO₂Na Alkyl = 75 - 70 % C₁₂
25 - 30 % C₁₄ (Genopol LRO® flüssig) in einer Menge von
3,16 g, in Form einer 1 %ige Lösung = 0,1 % auf die Summe
aus Vinylacetat und Ethylacrylateinwaage zugegeben.

10
Nach dem Ende der Zugaben wird mit einer Geschwindigkeit
von 350 bis 400 UpM gerührt und es wird mit ca. 10 l/h
Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu
verdrängen. Diese Stickstoffspülung wird während der
15 gesamten Reaktionszeit beibehalten. Der Restsauerstoff-
gehalt beim Start der Polymerisation liegt vorteilhaft
zwischen 1,2 und 1,8 ppm. Der pH-Wert des Reaktionsge-
mischs liegt bei etwa 2,1. Das Reaktionsgemisch wird auf
35°C erwärmt.

20
Nach einer 20-minütigen Stickstoffspülung mit ca. 10 l/h
wird die Polymerisationsreaktion durch die Zugabe von
0,75 g K₂S₂O₈ = 0,5 % (alle Initiatormengen sind bezogen
auf die Monomereinwaage) gestartet. Nach 1 Stunde werden
25 weitere 0,75 g K₂S₂O₈ = 0,5 %, bezogen auf die Monomerein-
waage, zugegeben. Nach 2 Stunden werden 1,5 g K₂S₂O₈ = 1 %
zugegeben. 4 Stunden nach dem Reaktionsstart wird das
Reaktionsgemisch gering viskos und es werden weitere 1,5 g
K₂S₂O₈ = 1 % zugegeben. Nach 6 Stunden ist die Reaktion
30 beendet und es werden 11,19 g einer 50 %ige Natronlauge
zugegeben, um den pH-Wert von 1,9 auf 6,2 anzuheben.

Das erhaltene Endprodukt ist durch folgende Angaben
charakterisiert:

35

WW 5246

0214454

- pH-Wert: 6,4
5 Konzentration: 24 Gew.-%
Viskosität (VT₂₄ Haake): 100 mPa·s bei 25°C
Grenzviskosität (η): 0,32 g · dl⁻¹
(gemessen an einer 1 % NaCl-Lösung bei 25°C)
- 10 Die Polymerisate 2 bis 33, deren Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist, können analog zu Beispiel 1 hergestellt werden.

Beispiel 34

- 15 In einem 1 l-Polymerisationskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitrohr für Inertgas werden 324,3 g entionisiertes Wasser vorgelegt. Danach werden 34,9 g Ethylacrylat zugegeben. Diese Menge entspricht 0,3405 mol
20 Ethylacrylat.

Anschließend werden

- 25 142,15 g einer 30 %ige wässrige Acrylamidlösung = 0,600 Mol und
37,8 g 1-Vinylpyrrolidon-2 = 0,3405 mol und
18,69 g Acrylsäure = 0,2594 Mol und
33,57 g einer 50 %ige Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropan natriumsulfonat (AMPS) = 0,0811 mol
30 zugegeben.

35

WW 5246

6 Diese Monomereinsatzmengen entsprechen einer Zusammensetzung von

21 mol-% Ethylacrylat,
37 mol-% Acrylamid,
21 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2,
10 16 mol-% Acrylsäure und
5 mol-% AMPS.

Als Kettenlängenregler wird Hydrochinon in einer Menge von 6 g einer 1 %igen Lösung = 0,04 %, bezogen auf die Gesamtmonomereinwaage, eingesetzt. Um eine bessere Verteilung der nicht wasserlöslichen Monomeren zu erreichen, wird eine Lösung des Tensids Genapol in einer Menge von 3,41 g einer 1 %ige Lösung = 0,1 % auf die Ethylacrylateinwaage zugegeben.

20 Nach dem Ende der Zugaben wird mit einer Geschwindigkeit von 350 bis 400 UpM gerührt und es wird mit ca. 10 l/h Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu verdrängen. Diese Stickstoffspülung wird während der gesamten Reaktionszeit beibehalten. Der Restsauerstoffgehalt beim Start der Polymerisation liegt vorteilhaft zwischen 1,2 und 1,8 ppm. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches liegt bei etwa 2,8. Das Reaktionsgemisch wird auf 35°C erwärmt.

30 Nach einer 20-minütigen Stickstoffspülung mit ca. 10 l/h wird die Polymerisationsreaktion durch die Zugabe von 0,75 g K₂S₂O₈ = 0,5 % (alle Initiatormengen sind bezogen auf die Monomereinwaage) gestartet. Nach 1 Stunde werden weitere 0,75 g K₂S₂O₈ = 0,5 %, bezogen auf die Monomer einwaage, zugegeben. 4 Stunden nach dem Reaktionsstart

0214454

5 wird das Reaktionsgemisch gering viskos und es werden weitere 1,5 g K₂S₂O₈ = 1 % zugegeben. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet.

10 Das erhaltene Zwischenprodukt ist durch folgende Angaben charakterisiert:

pH-Wert: 2,6
Konzentration: 24 Gew.-%
Viskosität (VT₂₄ Haake): 200 mPa's bei 25°C

15 Im Anschluß an die Polymerisation wird die Umsetzung des Polymerisats mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit durchgeführt.

20 Hierzu wird die Polymerlösung bei 20°C mit 15,31 g einer 50 %igen Natronlauge und 12,17 g 25 %ige Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,9 eingestellt.

25 Danach werden 20,66 ml einer 40 %igen Formaldehydlösung zugegeben und es wird unter ständigem Rühren auf 50°C aufgeheizt. Die Temperatur von 50°C wird 2 Stunden lang beibehalten.

30 Nun erfolgt eine Zugabe von 31,22 g NaHSO₃ und es wird auf 60°C Temperatur aufgeheizt.

Nach 1 Stunde bei 60°C ist die Reaktion beendet.

35

WW 5246

- Die erhaltene Lösung kann direkt eingesetzt werden.
5 Die Polymerisate 35 bis 40, deren Zusammensetzung Tabelle I zu entnehmen ist, können analog zu Beispiel 34 hergestellt werden.

In der Tabelle I werden folgende Abkürzungen verwendet:

10

AMPS:	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäurenatrium-salz
NVPY:	1-Vinylpyrrolidon-2
AAM:	Acrylamid
15 EA:	Ethylacrylat
IBA:	Isobutylacrylat
TBA:	Tertiärbutylacrylat
HEA:	Hydroxyethylacrylat
HPA:	Hydroxypropylacrylat
20 VAC:	Vinylacetat
VMACAM:	N-Vinyl-N-methylacetamid
NVSA:	Natriumvinylsulfonat
NASS:	Natriumstyrolsulfonat
AS:	Acrylsäure
25 MAS:	Methacrylsäure
MA:	Methacrylat
HPMA:	Hydroxypropylmethacrylat
HEMA:	Hydroxyethylmethacrylat
VCLT:	Vinylcaprolactam

30

35

Tabelle 1

	Beispiel mol%	Mon. 1	Mon. 2	Mon. 3	Mon. 4	Mon. 5	Mon. 6	Viskosität
Nr.								
1	15	EA	7	VAC	36	NVPY	8	100
2	40	EA	7	VAC	32	NVPY	8	AMPS 100
3	15	EA	7	VAC	30	NVPY	8	AMPS 300
4	15	EA	7	VAC	30	NVPY	8	AMPS 200
5	15	EA	7	VAC	28	NVPY	20	AMPS 300
6	15	EA	7	VAC	24	NVPY	8	AMPS 200
7	15	EA	7	VAC	16	NVPY	8	AMPS 200
8	40	EA	7	VAC	20	NVPY	8	AMPS 300
9	15	EA	7	VAC	43	VMACAM	8	1.400
10	15	EA	7	VAC	36	VMACAM	8	AMPS 300
11	15	HPA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 200
12	15	EA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 200
13	30	EA	5	VAC	32	NVPY	8	AMPS 300
14	10	EA	7	VAC	47	NVPY	8	AMPS 200
15	15	EA	7	VAC	50	NVPY	8	AMPS 400
16	15	EA	7	VAC	18	NVPY	8	AMPS 200
17	15	EA	7	VAC	50	NVPY	8	AMPS 400
18	22	EA	7	VAC	36	NVPY	4	AMPS 200
19	22	EA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 100
20	15	MA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 300
21	15	HEMA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 200
22	15	HPMA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 200
23	15	HEA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 900
24	15	EA	7	VAC	36	NVPY	8	AMPS 10

WW 5246

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Beispiel	mol%	Mon. 1	mol%	Mon. 2	mol%	Mon. 3	mol%	Mon. 4	mol%	Mon. 5	mol%	Mon. 6	Viskosität
25	11	EA	11	VPP	36	AAM	24	NVPT	8	AS	10	AMPS	200	
26	15	EA	7	VPP	36	AAM	24	NVPT	8	AS	10	AMPS	200	
27	7	HEA			44	AAM	17	NVPT	11	AS	17	AMPS	500	
28	20	VPP	7	VAC	27	AAM	17	NVPT	19	AS	10	AMPS	200	
29	8	HEA	23	TBA	26	AAM	15	NVPT	19	AS	9	AMPS	400	
30			10	TBA	36	AAM	21	NVPT	23	AS	10	NVTS	200	
31			17	EA	36	AAM	21	NVPT	21	AS	5	AMPS	700	
32	11	EA	11	VAC	36	AAM	21	NVPT	11	AS	10	AMPS	200	
33			15	TBA	36	AAM	21	NVPT	18	AS	10	NVTS	4.000	
34	21	EA		VAC	37	AAM	21	NVPT	16	AS	5	AMPS	200	
35	21	EA			27	AAM	21	NVPT	11	AS	20	AMPS	100	
36	15	EA	7	VAC	24	AAM	16	NVPT	8	AS	30	AMPS	200	
37	15	EA	7	VAC	28	AAM	20	NVPT	20	AS	10	AMPS	300	
38	40	EA			32	AAM	10	NVPT	8	AS	10	AMPS	300	
39	15	EA	7	VAC	30	AAM	300	NVPT	8	AS	10	AMPS	100	
40	30	EA			32	AAM	20	NVPT	8	AS	10	AMPS	300	

5 In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen werden die erfindungsgemäßen Polymerisate mit bekannten Verfließmitteln für Baustoffgemische verglichen. Bei dieser Anwendung ist besonders wichtig, daß das Verfließmittel zu einem möglichst ausgedehnten Verteilen der Fließestrichmasse in dem betreffenden Raum führt.

Zur Messung dieses Verfließeffektes wird in anwendungs-technischen Tests das sogenannte Ausbreitmaß unter standardisierten Bedingungen verwendet. Außerdem ist es besonders wichtig, daß die Fließestrichmischung auch nach 1 Stunde noch ihre volle Wirkamkeit beibehält. Aus diesem Grund wird das Ausbreitmaß nach 1 Stunden nochmals ermittelt. Das Ausbreitmaß nach 1 Stunde sollte im Idealfall genau so groß sein wie das Ausbreitmaß sofort nach dem Ansetzen der Fließestrichmischung. Um einen zügigen Bau-fortschritt zu gewährleisten, muß der Fließestrich nach 16 Stunden (d.h. am Morgen des nächsten Arbeitstages) begehbar sein. Aus diesem Grund wird beim Labortest für die Fließestrichanwendung die Aushärtung nach 16 Stunden überprüft.

Der Fließestrichtest wird folgendermaßen durchgeführt:

Es wird folgende Rezeptur eingesetzt:

30 175 g Zement PZ 35
 175 g Flugasche
 725 g Sand mit einer Körnung von 0 bis 2 mm

35 insgesamt 1.075 g Feststoff

0214454

5 Die Zusatzmengen an Verfließmittel (Polymerisaten) und
Entschäumer werden auf diese Feststoffmenge von 1.075 g
bezogen.

Es werden bei allen Anwendungsbeispielen folgende Zusätze
verwendet:

10

0,2 % Verfließmittel (100 Xig),
bezogen auf die Grundrezepturmenge
0,1 % Entschäumer SB 2030 S,
bezogen auf die Grundrezepturmenge

15

20

Die Wassermenge richtet sich nach der Fließfähigkeit des
Estrichs. Man geht von 105 ml Anfangsgesamtwassermenge aus
und dosiert je nach Bedarf zu. In dieser Anfangsgesamtwas-
sermenge ist das Wasser enthalten, daß das Polymerisat mit
seiner Lösung mitbringt.

Durchführung des Tests

25

30

35

Der Sand, der Zement und die Flugasche werden in einem
Labormischer 2 min trocken gemischt. Die Polymerlösung,
der Entschäumer und das Wasser werden in ein Becherglas
eingewogen, verrührt und danach in die homogene Trocken-
mischung aus Sand, Zement und Flugasche gegeben, wobei die
Trockenmischung gerührt wird.

Nach 2 min wird der Mischvorgang unterbrochen und man
beurteilt die Probe danach, ob die Oberfläche innerhalb
von 15 bis 30 sec völlig glatt verfließt. Falls diese
Eigenschaft noch nicht erreicht ist, wird Wasser in einer

WW 5246

5 Abstufung von 5 ml zugegeben und anschließend wird diese Wassermenge 1 min verrührt. Danach wird der Rührvorgang wieder unterbrochen und es wird wieder beurteilt, ob die Oberfläche innerhalb von 15 bis 30 sec ganz glatt verfließt. Kurz vor dem Erreichen dieses völlig glatten Verfließens wird das Wasser nur noch in Schritten von 1 ml
10 zugegeben.

15 Die Wassermenge, die benötigt wird, um ein völlig glattes Verfließen zu erreichen, sollte möglichst gering sein, um eine Rißbildung im Estrich zu vermeiden.

20 Nach dem Erreichen eines völlig glatten Verfließens wird das Ausbreitmaß bestimmt. Bis zu diesem Zeitpunkt muß der Estrich insgesamt 10 min gerührt worden sein. Im Anschluß erfolgt die Bestimmung des Ausbreitmaßes.

Bestimmung des Ausbreitmaßes

25 Ein Kunststoffzylinder mit einem Durchmesser von 7 cm und einer Höhe von 8,5 cm, der in der Mitte einer Kunststoffschale mit einem Durchmesser von 32 cm steht, wird mit dem Fließestrich vollgefüllt. Danach wird der Kunststoffzylinder angehoben, so daß der Fließestrich auseinanderfließen kann. Nach 3 min wird durch mehrere Messungen der durchschnittliche Durchmesser des ausgebreiteten Fließestrich-
30 fladens bestimmt. Dieses Maß gibt das Ausbreitmaß an. Beim Verfließen des Estrichs wird auch gleichzeitig dessen Oberfläche beurteilt, die möglichst glatt sein sollte. Das Verfließen des Estrichs sollte auch möglichst zu einer runden Form führen.

35

0214454

Nach Bestimmung des Ausbreitmaßes wird die gesamte
5 Estrichmasse in einen Polystyrolbecher gefüllt und 1
Stunde lang stehengelassen. Nach dieser Zeit, die von der
Zugabe der Polymerlösung zur Trockenmischung an gerechnet
wird, wird die Oberfläche des Estrichs auf eine evtl.
Hautbildung geprüft. Anschließend wird der Estrich gut
10 durchgerührt, wobei man beurteilt, ob der Estrich schon
weitgehend abgebunden ist. Der Estrich sollte durch Rühren
wieder gut fließfähig zu machen sein.

15 Im Anschluß bestimmt man wieder, wie oben beschrieben, das
Ausbreitmaß und beurteilt die Oberfläche.

Zum Abschluß wird eine Probe von 100 g Estrich in einen
Polystyrolbecher gefüllt und diese Probe läßt man 16 Stun-
den aushärten.

20

Prüfung der Aushärtung

Die Aushärtung der Probe wird geprüft, indem man mit dem
Finger fest auf die Oberfläche drückt. Gibt die Oberfläche
25 des Estrichs nach, so ist er nicht begehbar. Dies ist ein
grober Vortest.

Zusätzlich wird die Aushärtung mit einem Nadelgerät nach
Vickert überprüft. Hierbei wird untersucht, ob eine
30 Metallnadel mit einem Durchmesser von ca. 1 mm, die mit
einem Gewicht von 300 g belastet ist, in die Probe ein-
dringt. Es werden 10 Messungen durchgeführt und aus diesen
Messungen wird der Mittelwert der Eindringtiefe bestimmt.
Der Estrich wird dann als ausgehärtet betrachtet, wenn die
35 Nadel bei keiner der 10 Messungen in den Estrich eindrin-
gen konnte.

WW 5246

Für die Untersuchungen wurden folgende Proben eingesetzt:

5

- A. Mischpolymerisat (erfindungsgemäß), bestehend aus
15 mol-% Ethylacrylat, 7 mol-% Vinylacetat, 36 mol-%
Acrylamid, 24 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2, 8 mol-%
Acrylsäure und 10 mol-% AMPS (Beispiel 1, Tabelle
10 1).
- B. Modifiziertes Mischpolymerisat (erfindungsgemäß),
hergestellt in der Zusammensetzung 21 mol-% Ethyl-
15 acrylat, 37 mol-% Acrylamid, 21 mol-% 1-Vinylpyrro-
lidon-2, 16 mol-% Acrylsäure und 5 mol-% AMPS. Dieses
Polymerisat wurde nach der Polymerisation noch mit
Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit umgesetzt
(Beispiel 34, Tabelle 1).
- 20 C. Handelsübliches Melamin-Formaldehyd-Kondensations-
produkt für den Einsatz als Betonverflüssiger vor-
gesehen (Vergleichsprodukt).

20

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen
25 mit diesen Produkten und mit den Verfließmitteln gemäß
Beispiel Nr. 2, 3, 5, 9, 11, 15, 16 und 22 zusammenge-
stellt:

30

35

Tabelle 2

Verfließ- mittel	Wasserverbrauch in ml	Ausbreitmaß unmittelbar nach dem An- setzen des Ver- fliestmittels Estrichs in ml	Ausbreitmaß 1 h nach der Zugabe des Ver- fliestmittels in ml	Bemerkungen zum Ver- fließen nach 1 h		Ausgehärtung ermittelt nach Vickerst
				Bsp.	Bsp.	
A	129	250	265	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	ausgehärtet
B	123	245	230	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	ausgehärtet
C	140	165	165	nicht fließfähig, un- ebene Oberfläche, starke Wölbung des Estrichladens	nicht fließfähig, un- ebene Oberfläche, starke Wölbung des Estrichladens	ausgehärtet
Bsp. 2	128	250	230	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	durch Röhren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation	ausgehärtet
Bsp. 3	128	240	225	"	"	"
Bsp. 5	125	265	225	"	"	"
Bsp. 9	131	245	210	"	"	"
Bsp. 11	126	250	240	"	"	"
Bsp. 15	124	260	255	"	"	"
Bsp. 16	112	255	230	"	"	"
Bsp. 22	129	190	210	"	"	"

0214454

- 5 Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen zeigen eindeutig die überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verfließmittel gegenüber dem Vergleichsprodukt C.
- 10 Mit den erfindungsgemäßen Produkten werden sehr viel höhere Ausbreitmaße unmittelbar nach dem Ansetzen des Estrichs erreicht als mit dem Vergleichsprodukt C. Die erfindungsgemäßen Produkte verfließen vorteilhafterweise völlig glatt, ohne Sedimentation, während das Vergleichsprodukt C auch mit der höheren Wassermenge nur zu einem unebenen Verfließen des Estrichladens führt, der zudem noch eine Wölbung aufweist.
- 15 Besonders deutlich wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Produkte bei der Bestimmung des Ausbreitmaßes 1 Stunde nach der Zugabe des Verfließmittels.
- 20 Hier weisen beide erfindungsgemäßen Produkte noch das unwesentlich veränderte hohe anfängliche Ausbreitmaß auf und bewirken ein völlig glattes Verfließen des Estrichs ohne Sedimentation.
- 25 Das Vergleichsprodukt C hingegen ist nicht fließfähig und führt zu einem Estrichladen mit unebener Oberfläche und einer starken Wölbung.
- 30 Die erfindungsgemäßen Produkte erreichen also eine weitaus höhere Wirksamkeit als die bisher bekannten Produkte und stellen somit eine wesentliche Verbesserung des Standes der Technik dar.

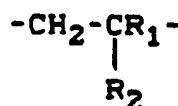
0214454

Patentansprüche

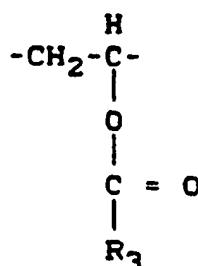
5

1. Wasserlösliche Copolymerivate, die zu

10 1) 5 bis 50 mol-% aus Resten der Formel I

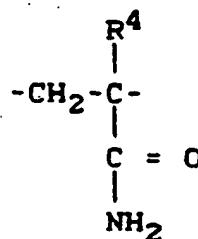


15 2) 0 bis 20 mol-% Resten der Formel II



20

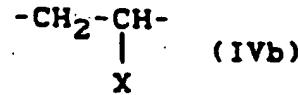
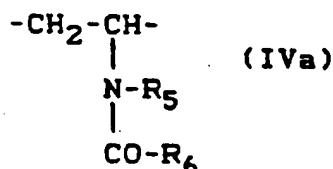
3) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel III



25

4) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel IVa oder IVb

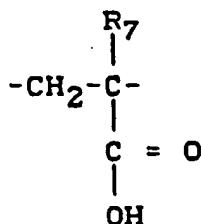
30



35

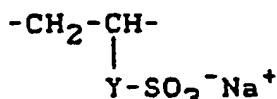
WW 5246

5) 2 bis 50 mol-% Resten der Formel V



10

6) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel VI



15

bestehen, wobei in den Resten I bis VI

R₁ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

20 R₂ eine Alkoxy carbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
 in der Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Ethyl-
 oxy-, eine Isobutyloxy- oder tert. Butyloxy-
 carbonylgruppe, eine Alkanoyloxygruppe mit 1 bis
 4 C-Atomen oder eine β -Hydroxyalkoxycarbonyl mit
 2 oder 3 C-Atomen,

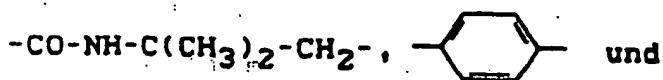
R₃ eine Methyl- oder eine Ethylgruppe,30 R₄ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R₅ und R₆ gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine
 Methyl- oder Ethylgruppe oder gemeinsam einen
 Trimethylen- oder Pentamethylenring bilden,

35 R₇ Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

0214454

Y eine kovalente Bindung oder eine Gruppe der Formel



X ein Imidazol- oder Carbazolrest bedeuten und wobei die Summe aus 1) bis 6) immer 100 mol-% ergeben muß.

2. Wasserlösliche Copolymerivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- 1) 10 bis 40 mol-% Resten der Formel I
- 2) 0 bis 15 mol-% Resten der Formel II
- 3) 20 bis 50 mol-% Resten der Formel III
- 4) 10 bis 40 mol-% Resten der Formel IVa oder IVb
- 5) 5 bis 30 mol-% Resten der Formel V
- 6) 5 bis 30 mol-% Resten der Formel VI

bestehen.

3. Wasserlösliche Copolymerivate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von Ethylacrylaten, Vinylacetat, Acrylamid, 1-Vinyl-2-pyrrolidon, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfosäure ableiten und gegebenenfalls mit Formaldehyd und Na-bisulfit umgesetzt sind.

4. Baustoffmischungen, insbesondere Estrichmischungen, auf Basis Zement, Sand und Flugasche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verfließhilfsmittel die Copolymerivate nach Ansprüchen 1 oder 3 enthalten.

0214454

- 5 5. Baustoffmischungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Verfließhilfsmittel in Mengen von 0,05 - 1 Gew.-%, bezogen auf Feststoffe, enthalten.
- 10 6. Baustoffmischungen nach Ansprüchen 3-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Verfließhilfsmittel in Mengen von 0,15 - 0,4 Gew.-% enthalten.

15

20

25

30

35

WW 5246



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 214 454
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86110675.5

(51) Int. Cl.: **C 08 F 220/56, C 08 F 226/02,**
C 08 F 220/06, C 04 B 24/26

(22) Anmeldetag: 01.08.86

(30) Priorität: 14.08.85 DE 3529095

(71) Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft, Postfach,
D-3030 Walsrode 1 (DE)

(33) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.03.87
Patentblatt 87/12

(72) Erfinder: Lange, Werner, Dr., Im Heldfeld 18,
D-2722 Visselhövede (DE)
Erfinder: Höhl, Frank, Brochdorf 52,
D-3044 Neuenkirchen (DE)
Erfinder: Szablakowski, Klaus, Dr., Claudiusstrasse 5,
D-3030 Walsrode 1 (DE)

(34) Benannte Vertragsstaaten: AT DE FR IT NL

(74) Vertreter: Zobel, Manfred, Dr. et al, c/o BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen (DE)

(54) Wasserlösliche Copolymerivate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche
Copolymerivate auf Basis von Acrylsäurederivaten und de-
ren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0214454

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 0675

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 044 508 (CASSELLA) -----		C 08 F 220/56 C 08 F 226/02 C 08 F 220/06 C 04 B 24/26
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)			
C 08 F			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 20-03-1987	Prüfer CAUWENBERG C. L. M.
----------------------------------	--	--------------------------------------

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A : technologischer Hintergrund
- O : nichtschriftliche Offenbarung
- P : Zwischenliteratur
- T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

- E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
- L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.